

#4

503.39144X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): ITABASHI, et al.

Serial No.: 09/678,800

Filed: October 4, 2000

For: ELECTROLESS COPPER PLATING MACHINE THEREOF, AND  
MULTI-LAYER PRINTED WIRING BOARD

Attention: APPLICATION DIVISION



LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

January 30, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55,  
applicants hereby claim the right of priority based on:

Japanese Application No. 11-285322 filed on  
October 6, 1999.

A certified copy of said Japanese application document is  
attached hereto.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "William I. Solomon", written over a horizontal line.

William I. Solomon  
Registration No. 28,565

1300 North Seventeenth Street  
Suite 1800  
Arlington, VA 22209  
Tel.: 703-312-6600  
Fax.: 703-312-6666

WIS/slk  
Enclosure

46  
日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類ADに記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 6 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 8 5 3 2 2 号

出 願 人  
Applicant (s):

株式会社日立製作所

2 0 0 0 年 1 0 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 3 7 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 PNT990400

【提出日】 平成11年10月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製  
作所 日立研究所内

【氏名】 板橋 武之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製  
作所 日立研究所内

【氏名】 赤星 晴夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日立製作所 エ  
ンタープライズサーバー事業部内

【氏名】 飯田 正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日立製作所 エ  
ンタープライズサーバー事業部内

【氏名】 上田 佳功

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株式会社日立  
製作所 通信システム事業本部内

【氏名】 高井 英次

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株式会社日立  
製作所 通信システム事業本部内

【氏名】 西村 尚樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無電解銅めっき方法とめっき装置および多層配線基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤、および pH 調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において、

アルカリ土類金属の水酸化物を前記 pH 調整剤として用い、無電解銅めっき液中に蓄積する硫酸イオンを、前記アルカリ土類金属塩として沈殿、除去し、めっき液中の硫酸イオン濃度および蓚酸イオン濃度の少なくとも一方を測定し、所望の濃度に保ちながら無電解銅めっきすることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項 2】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤としてのグリオキシル酸またはその塩、および、pH 調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において、

アルカリ土類金属の水酸化物を前記 pH 調整剤として用い、無電解銅めっき液中に蓄積する硫酸イオンと蓚酸イオンとを、前記アルカリ土類金属塩として沈殿、除去しながら、無電解銅めっきすることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項 3】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤、および、pH 調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において

アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも 1 つをめっき液中に添加し、硫酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿、除去し、めっき液中の硫酸イオン濃度を測定し、所望の濃度に保ちながら無電解銅めっきすることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項 4】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤としてのグリオキシル酸またはその塩、および、pH 調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において、

アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも 1 つをめっき液中に添加し、硫酸イオンおよび蓚酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿、除去し

ながら無電解銅めっきすることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項 5】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤としてのグリオキシル酸またはその塩、および、pH調整剤を含むめっき液を用いて無電解銅めっきを行うめっき装置において、

無電解銅めっき槽と、前記めっき液にアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも 1 種を添加し、前記めっき液中の硫酸イオンおよび蓚酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿させる反応槽と、沈殿した前記金属塩をろ過するろ過装置とを備えたことを特徴とするめっき装置。

【請求項 6】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤、および、pH調整剤を含むめっき液を用いて無電解銅めっきを行うめっき装置において、

無電解銅めっき槽と、前記めっき液にアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも 1 種を添加し、前記めっき液中の硫酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿させる反応槽と、沈殿した前記金属塩をろ過するろ過装置と、硫酸イオン濃度を測定する硫酸イオン濃度測定手段と、該測定された硫酸イオン濃度を基準値と比較した値に応じて前記アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の添加量を調整する調整手段を備えたことを特徴とするめっき装置。

【請求項 7】 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤としてのグリオキシル酸またはその塩、および、pH調整剤を含むめっき液を用いて無電解銅めっきを行うめっき装置において、

無電解銅めっき槽と、前記めっき液にアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも 1 種を添加し、前記めっき液中の硫酸イオンおよび蓚酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿させる反応槽と、沈殿した前記アルカリ土類金属塩をろ過するろ過装置と、硫酸イオン濃度および蓚酸イオン濃度の少なくとも一方を測定する硫酸イオン濃度および蓚酸イオン濃度の測定手段と、該測定され

た硫酸イオン濃度および硫酸イオン濃度の少なくとも一方を基準値と比較した値に応じて前記アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の添加量を調整する調整手段を備えたことを特徴とするめっき装置。

【請求項 8】 金属イオン、該金属イオンの還元剤および pH 調整剤を含むめっき液を用いて無電解めっきを行なうめっき装置において、

無電解めっき槽と、前記めっき液に金属または金属を含む化合物を添加し、前記無電解めっきによって形成される金属の生成を抑制するイオンを金属塩として前記めっき液中に沈殿させる反応槽と、沈殿した前記金属塩をろ過する限外ろ過装置とを備えたことを特徴とするめっき装置。

【請求項 9】 前記ろ過装置は、クロスフロー方式の限外ろ過装置、または、フィルタープレス方式の限外ろ過装置である請求項 5～8 のいずれかに記載のめっき装置。

【請求項 10】 絶縁層と導体配線層が交互に積層接着され、前記絶縁層を介した導体配線層間を前記絶縁層に形成されたスルーホール内、または、片側閉塞型のビアホール内に無電解銅めっきにより充填された銅により電気的に接続した多層配線基板において、

前記無電解銅めっきが請求項 1～4 のいずれかに記載の無電解銅めっき方法により形成されたものであることを特徴とする多層配線基板。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の多層配線基板上に半導体素子が 1 つ以上搭載されていることを特徴とするモジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電解銅めっきにおけるめっき液中の副生成物イオン低濃度化とその蓄積を抑制してめっきする無電解銅めっき方法とその装置および用途に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

無電解銅めっき液は通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、銅イオンの還元剤、および、pH調整剤を含んでおり、無電解銅めっきを連続して行うためには、これらを補給する必要がある。しかしこの補給に伴い銅イオンの対陰イオン、銅イオン還元剤の酸化体イオン、pH調整剤の陽イオンがめっき液中に蓄積する。

## 【0003】

これらイオンが蓄積するとめっき膜の物性、特に、めっき膜の伸び率が低下し、信頼性が低下すると云う問題が生じる。また、めっき液の安定性も低下し、異常析出や自己分解の原因となる。

## 【0004】

従来、こうした問題を回避するために、短い使用期間でめっき液を更新したり、劣化しためっき液に新しいめっき液を連続的に加え、めっき液中の塩濃度を一定値以下に保つ方法がとられてきた。しかし、こうした方法では、高価な銅めっき液を大量に必要とし、かつ、廃液の処理に膨大な労力と費用を要し問題となっている。

## 【0005】

一方、蓄積イオンを電気透析法により連続的に除去する方法が特開昭56-136967号公報に記載されているが、電気透析法では透析の最適pHに合わせるため、煩雑な操作が必要となる。また、めっき妨害イオンのみを選択透過させるイオン選択膜は機械的強度が弱いため保守管理が困難で、かつ、高価であると云う問題がある。

## 【0006】

また、特開平7-268638号公報では、無電解めっき液を構成する成分で、金属イオン還元剤とpH調整剤の組み合わせを、金属イオン還元剤の酸化体イオンとpH調整剤の陽イオンとが難溶性塩を生じるように組み合わせることで、金属イオン還元剤の酸化体イオンが、該めっき液中に蓄積するのを防止すると云うめっき方法を開示している。



## 【0007】

しかし、この方法では金属イオンの対陰イオンの蓄積防止にはならず、金属イオンの対陰イオンの蓄積によりめっき特性が劣化してしまう。金属イオンの対陰イオンについては、銅めっきの場合、酸化銅あるいは水酸化銅を用いると対陰イオンの蓄積が起らず、めっき液の特性劣化を回避できると記されている。しかし、この場合、酸化銅あるいは水酸化銅の溶解性が問題となる。

## 【0008】

酸化銅や水酸化銅は固体状態で使用するが、この酸化銅粒子や水酸化銅粒子がめっき液中に溶解しきれないと、その粒子を核にめっきが析出し、異常析出や自己分解の原因となる。さらに、酸化銅や水酸化銅は、通常使用している硫酸銅に比べ高価であると言う問題もあり、実用に至っていないのが現状である。

## 【0009】

また、特開平7-286279号公報では、無電解めっき液中に発生する過剰な硫酸根を、水酸化バリウムを添加して硫酸バリウムとして除去する方法を開示している。しかし、この方法では、銅イオン還元剤としてホルマリン（3.5%ホルムアルデヒド水溶液）を使用しているため、銅イオン還元剤の酸化体イオンの蓄積は防止できない。ホルマリンを使用した場合の銅イオン還元剤の酸化体イオンとはギ酸イオンであり、ギ酸バリウムの溶解度は大きいため、沈殿を生成せず、回収することができないのである。

## 【0010】

また、水酸化バリウムをめっき液中に添加する際に、めっき液中への空気吹き込みを行っていない。水酸化バリウムはアルカリ性を示し、これをめっき液中に添加した場合、めっき液のpHは高くなる。無電解銅めっきではpHが高くなりすぎるとめっき液が不安定となり、所望の場所以外に銅が析出する異常析出が生じる。この異常析出はプリント配線板等においてはショートの原因となり、製品の歩留まりを低下させたり、めっき槽の壁面に析出し、作業性を著しく悪化させると言う問題がある。

## 【0011】

一方、めっき装置では、めっき反応の進行に伴い消費される銅イオン、銅イオ

ンの還元剤、pH調整剤は、めっき槽に直接加えるように設計されているのが通  
常である。しかし、難溶性塩の固体粒子がめっき液中に浮遊することになり、こ  
の固体粒子が基板に付着すると異常析出の原因となり問題となっていた。

#### 【0012】

また、固体粒子がプリント配線板等のスルーホール内に付着した場合には、ス  
ルーホールの一部にめっきが析出せず、導通不良の原因となるスルーホールボイ  
ドが発生し、問題となっていた。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

無電解銅めっきを連続的に行うと、銅イオンの対陰イオンおよび銅イオン還元  
剤の酸化体イオンと云う副生成物イオンが蓄積する。この副生成物イオンの蓄積  
は正常なめっき膜を形成する無電解銅めっき反応を妨害し、めっき膜の品質低下  
をもたらす。これはめっき膜の機械的物性の低下のみではなく、同時に不必要部  
に金属が析出する異常析出現象を伴う。しかし、現在までのところ、これらめっ  
き妨害イオンの蓄積を防止する無電解銅めっき方法、あるいは、蓄積しためっき  
妨害イオンを除去し、めっき液を再生する有効な方法は知られていない。

#### 【0014】

本発明の目的は、簡便な操作により、無電解銅めっき液中に蓄積する銅イオン  
の対陰イオン、銅イオン還元剤の酸化体イオンと云っためっき妨害イオンを除去  
し、無電解銅めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきする方法、並びに  
、それを実現するためのめっき装置および用途を提供することにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

#### 【0016】

〔1〕 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤また  
はその還元剤としてグリオキシル酸、および、pH調整剤を含むめっき液を用い  
た無電解銅めっき方法において、

アルカリ土類金属の水酸化物を前記pH調整剤として用い、無電解銅めっき液

中に蓄積する硫酸イオンを、前記アルカリ土類金属塩として沈殿、除去し、前者の還元剤のときめき液中の硫酸イオン濃度または後者の還元剤のとき硫酸イオン濃度の少なくとも一方の濃度を測定し、所望の濃度、好ましくは硫酸イオン濃度を  $0.1 \text{ mol/l}$  以下、および、硫酸イオン濃度を  $0.2 \text{ mol/l}$  以下に保ちながら、無電解銅めっきすることを特徴とする。

【0017】

〔2〕 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤または還元剤としてグリオキシル酸、および、pH調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において、

アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも1つをめっき液中に添加し、硫酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿、除去し、前者の還元剤を用いたときめき液中の硫酸イオン濃度、または、後者の還元剤を用いたとき硫酸イオン濃度の少なくとも一方を測定し、所望の濃度、好ましくは硫酸イオン濃度を  $0.1 \text{ mol/l}$  以下、および、硫酸イオン濃度を  $0.2 \text{ mol/l}$  以下に保ちながら無電解銅めっきすることを特徴とする。

【0018】

〔3〕 銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤またはその還元剤としてグリオキシル酸、および、pH調整剤を含むめっき液を用いて無電解銅めっきを行うめっき装置において、

無電解銅めっき槽と、前記めっき液にアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の少なくとも1種を添加し、前記めっき液中の硫酸イオンまたは後者の還元剤を用いた場合更に硫酸イオンをアルカリ土類金属塩として沈殿させる反応槽と、沈殿した前記金属塩をろ過するろ過装置と、前者の還元剤を用いた場合硫酸イオン濃度、または、後者の還元剤を用いた場合硫酸イオン濃度の少なくとも一方を測定する硫酸イオンおよび硫酸イオンの濃度測定手段と、該測定された硫酸イオンまたは硫酸イオンとの少なくとも一方の濃度を基準値と比較した値に応じて前記アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化

物、アルカリ土類金属塩（但し、硫酸塩を除く）の添加量を調整する調整手段を備えたことを特徴とする。

【0019】

〔4〕 金属イオン、該金属イオンの還元剤およびpH調整剤を含むめっき液を用いて無電解めっきを行なうめっき装置において、

無電解めっき槽と、前記めっき液に金属または金属を含む化合物を添加し、前記無電解めっきによって形成される金属の生成を抑制するイオンを金属塩として前記めっき液中に沈殿させる反応槽と、沈殿した前記金属塩をろ過する限外ろ過装置とを備えたことを特徴とする。

【0020】

〔5〕 前記ろ過装置は、クロスフロー方式の限外ろ過装置、または、フィルタープレス方式の限外ろ過装置が好ましい。

【0021】

〔6〕 絶縁層と導体配線層が交互に積層接着され、前記絶縁層を介した導体配線層間を前記絶縁層に形成されたスルーホール内、または、片側閉塞型のビアホール内に無電解銅めっきにより充填された銅により電気的に接続した多層配線基板において、前記無電解銅めっきを前記の無電解銅めっき方法によるり形成されたものであることを特徴とする。

【0022】

〔7〕 前記の多層配線基板上に半導体素子が1つ以上搭載されていることを特徴とするモジュールにある。

【0023】

本発明における前記難溶性塩の除去は、めっき温度以下の温度で飽和させて沈澱を生じさせ、該沈澱物を除去することにより行うことができる。また、沈澱の生成はめっき液を濃縮することにより行ってもよい。

【0024】

また、前記難溶性塩の除去は、無電解銅めっき液中に所定量の硫酸イオンおよび銅イオン還元剤の酸化体イオンが蓄積した後に、めっき処理を停止して行うか、あるいは、めっき処理と並行してめっき液を循環させて行ってもよい。

【0025】

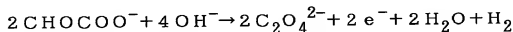
銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用いた場合について簡単に述べる。

【0026】

銅イオン源として硫酸銅を用いると硫酸イオンが蓄積する。銅イオンの還元剤としてグリオキシル酸を用いた場合、グリオキシル酸はめっき液中ではグリオキサレートイオンの形で存在し、下式の反応により酸化体イオンである蓚酸イオンを生じる。

【0027】

【化1】



これらの副生成物イオン濃度としては、硫酸イオンは  $0.1\text{mol/l}$ 、蓚酸イオンは  $0.2\text{mol/l}$  を超えるとめっき液の特性は劣化してくる。これは、めっき浴負荷  $1\text{dm}^2/\text{l}$  でめっきした場合、めっき膜厚  $30\sim 60\mu\text{m}$  でその濃度を超えてくる。

【0028】

pH調整剤として水酸化カルシウムを用いれば、硫酸カルシウムの溶解度は  $60^\circ\text{C}$  で水  $100\text{g}$  に対し約  $0.15\text{g}$  と非常に小さいため、硫酸イオン濃度は約  $0.01\text{mol/l}$  以下の低濃度になる。

【0029】

また、蓚酸カルシウムの溶解度は  $60^\circ\text{C}$  で、水  $100\text{g}$  に対し  $0.001\text{g}$  と非常に小さいため、蓚酸濃度は約  $7\times 10^{-6}\text{mol/l}$  以下の低濃度になる。硫酸イオン濃度が  $0.01\text{mol/l}$  以下であり、蓚酸イオン濃度が  $7\times 10^{-6}\text{mol/l}$  以下である場合には、めっき特性は良好であり、延性に富んだめっき膜が得られる。

【0030】

また、不必要部へのめっきの異常析出は発生せず、めっき液の安定性も良好である。カルシウムのめっき液中への導入方法としては、pH調整剤として使用する他に、カルシウム粉末、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、

酸化カルシウム等を用いることができる。

【0031】

カルシウムの代わりにバリウムを用いた場合も同様である。硫酸バリウムの溶解度は50℃で水100gに対し、0.0036gであり、硫酸バリウムの沈殿を生じさせることで、めっき液中の硫酸イオン濃度は約 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 以下に抑制できる。また、硫酸バリウムの溶解度は60℃で水100gに対し0.00175gであるので、めっき液中の硫酸イオン濃度は $7.9 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 以下にできる。

【0032】

前述の物質を添加し、硫酸イオン、硫酸イオンを除去するに際しては、めっき液中に空気を吹き込みながら行うことが必要である。特に、これらの物質の中で、カルシウムの水酸化物、バリウムの水酸化物、カルシウム粉末、バリウム粉末等、水溶液にしたときアルカリ性を示し、めっき液のpHを上昇させる物質を添加する場合には、これら物質を添加する槽中に空気を吹き込みながら行う必要がある。

【0033】

なお、本発明のめっき方法およびめっき装置は無電解銅めっき液（以下、銅めっき液と云う）の錯形成剤を選ばない。即ち、銅イオンと安定な錯体を形成できれば何れでもよく、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ロッシェル塩、ニトリロ三酢酸（NTA）、ニトリロ三プロピオン酸（NTP）、エチレンジアミン二酢酸（EDDA）、エチレンジアミンプロピオン酸二塩酸塩（EDDP）、イミノ二酢酸（IDA）、trans-1,2-Diaminocyclohexane-N,N',N'-tetraacetic acid（CyDTA）、ジアミノプロパノール四酢酸（DPTA-OH）、エチレンジアミン二酢酸（EDDA）、トリエチレンテトラミン六酢酸（TTHA）、Diethylenetriamine-N,N',N'',N''-pentaacetic acid（DTPA）、ジヒドロキシエチルグリシン（DHEG）、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸（EDTA-OH）、グリコールエーテルジアミン四酢酸（GEDTA）、ニトリロ三プロピオン酸（NTP）、ジアミノプロパン四酢酸（Methylethylenediamine-EDTA）、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸（HIDA）、エチレンジ

アミンテトラキス（メチレンスルホン酸）（EDTPO）等いずれでも適用である。以上のように、硫酸イオンおよび蓚酸イオンは、難溶性塩を生じさせることで、銅めっき液中への蓄積を防止でき、長期間にわたって良好なめっき特性を維持できるようになる。このような効果を発揮させるめっき装置のフローシートを図1に示した。

【0034】

無電解銅めっき（以下、銅めっきと云う）処理はめっき槽1で行う。銅めっき液は循環されており、循環経路2は、ろ過塔3（ゴミ等の浮遊異物、あるいは、めっき中に生じた固体の硫酸バリウム、蓚酸バリウム等を除く）を経由する。また、銅めっき液の一部は反応槽（4）に移送され、ここで、めっき反応により消費された銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤を銅めっき液中に補給する。

【0035】

この際、反応槽中の銅めっき液の一部がめっき槽へ再び戻された時、めっき槽中の銅めっき液の成分濃度が所望の濃度になるように調整するため、必然的に反応槽中の銅めっき液の銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤の濃度は、めっき槽中にある銅めっき液のそれらの濃度よりも高くなる。従って、pH調整剤として水酸化カルシウムや水酸化バリウムを用いた場合には、除去しようとしている硫酸イオンおよび蓚酸イオンの難溶性塩は、めっき槽中よりも反応槽中で先に飽和に達し、沈殿が生じてくる。また、反応槽中では成分濃度が高くなるため、銅めっき液が不安定になる場合がある。

【0036】

このような場合、銅めっき液の分解を防ぐため、ガス供給ライン5より反応槽中に空気等の酸素含有ガスを吹き込む必要がある。また、液温度を下げることで、硫酸塩や蓚酸塩の溶解度が低下する組み合わせでは、沈殿生成の効率を向上させるため、反応槽中の銅めっき液を冷却するとよい。

【0037】

この場合、予め冷却用の熱交換器6を通した銅めっき液を反応槽中に移送してもよいし、反応槽そのものを冷却してもよい。この場合、めっき槽に戻す銅めっき液は、所望の銅めっき液温度に上昇した後、めっき槽中に戻した方がよい。

反応槽から出た銅めっき液は、加熱用の熱交換器 7 を経由し、めっき槽に戻す。

#### 【0038】

また、反応槽中の銅イオン濃度、還元剤濃度、pH は濃度分析装置 8 により測定する。測定値が、所望の濃度になるように各補給薬品の補給量を補給ポンプ 9、10、11 を用いて制御する。硫酸イオン、砒酸イオンの測定はクロマトグラフにより測定することができる。なお、測定はめっき槽からめっき液を汲み出して行なう。クロマトグラフ以外では、キャピラリー電気泳動分析装置でも測定は可能である。

#### 【0039】

反応槽中で銅イオン、銅イオン還元剤、pH 調整剤を補給した銅めっき液は、限外ろ過装置 12 に送液する。限外ろ過装置 12 では、限外ろ過膜を介し、反応槽から送られた銅めっき液の外側を、めっき槽から送られた銅めっき液が流れている。これはクロスフロー方式の限外ろ過装置であり、その原理概略図を図 2 に示した。

#### 【0040】

ここで、反応槽中で生じた固形分は、限外ろ過装置の特徴である微粒子は透過させないが、イオンや低分子の有機物は透過させる性質を利用して系外に分離、排出することができる。即ち、限外ろ過膜を透過したイオン成分のみめっき槽に戻すことで、連続的に固形分を除去できる。

#### 【0041】

クロスフロー方式では、膜面に対し、銅めっき液が平行方向に流れているので、微粒子は膜表面を滑るように流れ、膜に詰まりにくい。膜を透過したろ過液のみをめっき槽に戻すことで、銅めっき液中に晶析した微粒子が銅めっき液中へ混入することを回避できる。なお、ろ過膜のポアサイズとしては  $0.5 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.1 \mu\text{m}$  以下がよい。

#### 【0042】

ろ過方式としては、反応槽中で生じた硫酸塩、砒酸塩の結晶成分が、めっき槽中に混入するのを防止できればよく、特にフィルタープレス方式や、クロスフロー方式等が好適である。



## 【0043】

このようにして、銅めっき液中の硫酸イオンおよび硫酸イオンの濃度を低く保ったまま、長時間にわたり無電解銅めっき（以下、銅めっきと云う）処理が可能になる。

## 【0044】

また、pH調整剤として水酸化カリウム等、難溶性塩を生じない化合物を用いた場合でも、反応槽中にカルシウムおよび／またはバリウムの単体、カルシウムおよび／またはバリウムの炭酸塩、酢酸塩、酸化物、塩化物等を混入させても同様な方法と装置を用いて目的は達成できる。

## 【0045】

しかし、炭酸カルシウムおよび／または炭酸バリウムを用いた場合には、銅めっき液中に炭酸イオンが蓄積する。酢酸カルシウムおよび／または酢酸バリウムを用いた場合には酢酸イオンが蓄積する。同様に塩化カルシウムおよび／または塩化バリウムを用いた場合には塩化物イオンが銅めっき液中に蓄積する。

## 【0046】

従って、これらのカルシウムおよび／またはバリウム塩を用いる場合には、それら蓄積塩がめっき特性に悪影響を及ぼさない範囲で使用する必要があり、蓄積塩の影響は予め評価しておく必要がある。

## 【0047】

一方、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、カルシウム、バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウムを用いる場合には、銅めっき液中への蓄積イオンが無いため、めっき特性は最も長期にわたり安定となり好ましい。

## 【0048】

また、硫酸塩や硫酸塩の沈殿生成に水酸化カルシウムおよび／または水酸化バリウムを用いる場合でも、pH調整剤として水酸化カリウムを用いることは可能であり、このような使い分けを行った場合でも、本発明の目的は達成可能である。

## 【0049】

上記のなかで、水酸化カルシウム等のそれ自身の溶解度が小さい化合物を用い

る場合には、水溶液ではなくスラリー状で用いた方がよい場合がある。スラリーを使用する場合の反応槽への補給方法としては、スラリーポンプを用いるのが一般的な方法である。

【0050】

【発明の実施の形態】

【実施例 1】

銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、pH調整剤として水酸化バリウムを用いて銅めっきを行った。この場合、水酸化バリウムの溶解度はあまり大きくないため錯形成剤のEDTAは4Na塩を用いた。

【0051】

めっき液の組成およびめっき条件を以下に示す。

【0052】

(めっき液組成)

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| ・硫酸銅 5水和物               | 0.04モル/l   |
| ・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム      | 0.1モル/l    |
| ・グリオキシル酸                | 0.03モル/l   |
| ・水酸化バリウム                | 0.01モル/l   |
| ・2,2'-ビピリジル             | 0.0002モル/l |
| ・ポリエチレングリコール (平均分子量600) | 0.03モル/l   |

但し、水酸化バリウム濃度はpH=12.3になるように適宜調整する。

【0053】

(めっき条件)

|     |      |
|-----|------|
| ・pH | 12.3 |
| ・液温 | 70℃  |

上記銅めっき液で、試験基板上に銅めっきによるパターン形成を行い、銅の異常析出の有無からめっき液の安定性、および、めっき膜品質を評価した。試験基板の作成法は以下に示す。また、めっき膜の物性も同時に評価した。

【0054】

(試験基板作成法)

厚さ 0.6 mm のガラス布入りポリイミド樹脂積層板の両面に、アクリロニトリルブタジエンゴム変性フェノール樹脂を主成分とする接着剤を塗布した後、160℃で10分間加熱して硬化し、厚さ約 30 μm の接着剤層付きの積層板を得た。次いで、必要箇所にドリルにより孔を穿けた後、無水クロム酸および塩酸を含む粗化液に浸漬して接着剤表面を粗化した。

【0055】

次に、銅めっきの触媒として1液性のパラジウムコロイド触媒溶液〔日立化成工業（株）製、増感剤 HS101B を含む酸性水溶液〕に10分間浸漬し、水洗を行った後、希塩酸を主成分とする促進処理液で5分間処理し、水洗後、120℃で20分間乾燥した。

【0056】

上記の基板の両面に厚さ 35 μm のドライフィルムフォトリソレジスト SR-3000（日立化成工業製）をラミネートし、幅 60 μm の配線を有する試験パターン用のマスクを用いて露光、現像を行い、基板表面のパターン部以外をレジストによって被覆した。

【0057】

以上のように作成した試験基板と同時に、ステンレス板をめっき液中に浸漬し、液温 70℃、負荷 1 dm<sup>2</sup>/1 で銅めっきを施した。

【0058】

ステンレス板は予め 1% 塩酸水溶液中に2分間浸漬し、次いで上記のパラジウムコロイド溶液に10分間浸漬した後、水洗して用いた。めっき中は、常時、空気を吹き込んでめっき液を攪拌した。めっき中、銅イオン濃度、グリオキシル酸（銅イオン還元剤）濃度および pH が一定になるように随時、補給液を補給した。該補給液を以下に示す。

【0059】

- |                         |   |               |
|-------------------------|---|---------------|
| (1) 銅イオン補給液             | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 200 g         |
| 水                       |   | 1 l とするに必要な量  |
| (2) グリオキシル酸（銅イオン還元剤）補給液 |   | 40% グリオキシル酸溶液 |
| (3) pH 調整剤              | $\text{Ba}(\text{OH})_2$                  | 40 g          |

水

11とするに必要な量

ステンレス板上および試験基板のパターン部に30 $\mu$ mの厚さにめっきすること、めっき1回とした。各回が終了する毎に、ステンレス板よりめっき皮膜を剥離して、1.25cm $\times$ 10cmの大きさに切断し、めっき皮膜の機械的強度を通常の引っ張り試験機で測定した。

【0060】

めっき中に生じてくる硫酸バリウムおよび蔭酸バリウム等の沈殿は、めっき液を循環ろ過し、除去しながらめっきを行った。また、めっき液は各回のめっき終了後、一旦室温(25℃)に戻し、硫酸バリウムおよび蔭酸バリウムの沈殿を濾過した後、次のめっきを行った。濾過した後のめっき液中の硫酸イオン濃度および蔭酸イオン濃度はクロマトグラフにより定量した。測定結果を表1に示す。

【0061】

【表 1】

表 1

|       |           | 単位    | 繰り返しめっき回数          |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|-------|-----------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|       |           |       | 1                  | 2                  | 3                  | 4                  | 5                  | 6                  | 7                  |
| 実施例 1 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | $8 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ |
|       | しゅう酸イオン濃度 | mol/l | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $6 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $6 \times 10^{-6}$ | $6 \times 10^{-6}$ |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 9.8                | 10.5               | 9.7                | 10.1               | 7.8                | 10.3               | 6.8                |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 |
| 実施例 2 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ |
|       | しゅう酸イオン濃度 | mol/l | $7 \times 10^{-5}$ | $7 \times 10^{-5}$ | $6 \times 10^{-5}$ | $7 \times 10^{-5}$ | $7 \times 10^{-5}$ | $6 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 10.1               | 8.5                | 9.6                | 7.1                | 6.8                | 10.2               | 7.2                |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 |
| 実施例 3 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | $9 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ |
|       | ぎ酸イオン濃度   | mol/l | 0.12               | 0.28               | 0.42               | 0.62               | 0.78               | 0.92               | 1.12               |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 10.5               | 8.8                | 7.5                | 6.8                | 5.2                | 4.6                | 3.5                |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 若干                 | 若干                 |
| 実施例 4 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$ |
|       | ぎ酸イオン濃度   | mol/l | 0.11               | 0.26               | 0.43               | 0.62               | 0.77               | 0.95               | 1.18               |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 11.0               | 10.2               | 7.6                | 7.3                | 5.5                | 4.3                | 3.4                |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 若干                 | 若干                 |
| 実施例 6 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | $9 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ | $8 \times 10^{-3}$ |
|       | しゅう酸イオン濃度 | mol/l | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $6 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ | $7 \times 10^{-6}$ |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 10.2               | 8.7                | 9.6                | 8.8                | 8.5                | 9.8                | 7.5                |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 | 無し                 |
| 比較例 1 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | 0.08               | 0.12               | 0.19               | 0.35               | 0.55               | —                  | —                  |
|       | ぎ酸イオン濃度   | mol/l | 0.12               | 0.24               | 0.38               | 0.67               | 0.98               | —                  | —                  |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 9.8                | 7.5                | 5.4                | 3.2                | 1.2                | —                  | —                  |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 若干                 | 有り                 | 有り                 | 分解                 | —                  | —                  |
| 比較例 2 | 硫酸イオン濃度   | mol/l | 0.08               | 0.13               | 0.18               | 0.33               | 0.56               | —                  | —                  |
|       | しゅう酸イオン濃度 | mol/l | 0.12               | 0.24               | 0.37               | 0.77               | 1.02               | —                  | —                  |
|       | めっき膜伸び率   | %     | 9.7                | 7.7                | 5.2                | 2.8                | 1.0                | —                  | —                  |
|       | 異常析出      | —     | 無し                 | 若干                 | 有り                 | 有り                 | 分解                 | —                  | —                  |

【0062】

めっき液中の硫酸イオン濃度および亜硫酸イオン濃度は、各回のめっき終了後、濾過を行った後の測定結果である。

【0063】

7回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 以下、亜硫酸イオン濃度は $7.9 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 以下の低濃度に抑制できていた。また、めっき膜の伸び率は6%以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は極めて良好であった。

【0064】

上記のように、めっき液中への硫酸イオンおよび亜硫酸イオンの蓄積が抑制できることを確認した。これは、水酸化バリウムをpH調整剤として用いることで、硫酸イオンおよび亜硫酸イオンは硫酸バリウム、亜硫酸バリウムとして沈殿してくる。この沈殿をろ過し除去することで上記イオンの蓄積を防止できる。

【0065】

さらに、めっき液中の硫酸イオン濃度を $0.1 \text{mol/l}$ 以下、亜硫酸イオン濃度を $0.2 \text{mol/l}$ 以下に保ってめっきすることで、長期間良好なめっき特性を維持することができた。

【0066】

【実施例 2】

実施例1と同様な試験を行ったが、pH調整剤として水酸化バリウムの代わりに水酸化カルシウムを用いた。水酸化カルシウムの溶解度は約 $1.7 \text{g/l}$ と小さいため、水溶液として用いるのは困難である。そこで、結晶状態の水酸化カルシウムを微細化し、純水を加えスラリーとして用いた。

【0067】

微細化することで、めっき液と接触する表面積が増え、溶解度が小さくても硫酸イオン、亜硫酸イオンの回収が可能となる。しかしこの場合、回収効率が水酸化カルシウム粉末の微細化の程度や、反応させるめっき液の攪拌の程度により異な

ってくるので、予め、最適化しておく必要がある。

【0068】

また、未溶解分の水酸化カルシウムを含め、めっき液中に多量の結晶が浮遊することになるので、ここではめっき槽中に直接スラリーを混入せず、めっき槽とは別に設けた反応槽中でスラリーとめっき液を混合し、限外ろ過により結晶成分を除去した後、めっき槽にめっき液を戻すろ過方式を適用した。

【0069】

めっき特性の評価結果を表1に示した。7回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は $0.01\text{ mol/l}$ 以下、蔞酸イオン濃度は $7 \times 10^{-6}\text{ mol/l}$ 以下の低濃度に抑制することができた。

【0070】

また、めっき膜の伸び率は6%以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は良好であった。

【0071】

【実施例 3】

銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてホルムアルデヒドを用い、pH調整剤として水酸化バリウムを用いて銅めっきを行った。この場合、ホルムアルデヒドの酸化体イオンはギ酸であり、ギ酸イオンは沈殿として除去できない条件である。めっき液の組成およびめっき条件を以下に示す。

【0072】

(めっき液組成)

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| ・ 硫酸銅 5水和物                | 0.04 モル/l   |
| ・ エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム       | 0.1 モル/l    |
| ・ ホルムアルデヒド                | 0.03 モル/l   |
| ・ 水酸化バリウム                 | 0.01 モル/l   |
| ・ 2,2'-ビピリジル              | 0.0002 モル/l |
| ・ ポリエチレングリコール (平均分子量 600) | 0.03 モル/l   |

但し、水酸化バリウム濃度は  $pH = 12.3$  になるように適宜調整する。

【0073】

(めっき条件)

- ・  $pH$  12.3
- ・ 液温 70℃

上記銅めっき液で、実施例 1 と同様な試験基板、方法を用いてめっき膜の物性、異常析出、めっき液中の塩濃度を測定した。但し、銅イオン還元剤の補給には、3%ホルムアルデヒド水溶液を用いた。

【0074】

それぞれの評価結果を表 1 示す。めっき液中の硫酸イオン濃度は、各回のめっき終了後の濾過を行った後の測定結果である。7 回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  以下の低濃度に抑制できた。

【0075】

また、めっき膜の伸び率は約 3% と、めっき 1 回目の半分以下に低下したが、全く信頼性が確保できないような脆弱なめっき膜にはならなかった。さらに、目視観察の結果、5 回の繰り返しめっきまでは試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、めっき液の安定性は良好であった。6 回目、7 回目のめっきでは試験基板上およびめっき槽に若干の異常析出が見受けられたが、基板配線のショートに至るような不良は発生しなかった。

【0076】

【実施例 4】

銅めっき液の  $pH$  調整剤、および、補給に用いた  $pH$  調整剤を水酸化カルシウムとした以外は全て実施例 3 と同様な銅めっき液を用いて検討を行った。但し、水酸化カルシウムの溶解度が小さいため、めっき液への補給は水溶液ではなく、実施例 2 と同様にスラリーで行った。

【0077】

その結果を表 1 示した。7 回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は  $0.1 \text{mol/l}$  以下の低濃度に抑制できた。また、めっき膜の伸び率は約 3% と、めっき 1 回目の半分以下に低下したが、全く信頼性が確保できないような脆弱



なめつき膜にはならなかった。

【0078】

さらに、目視観察の結果、5回の繰り返しめっきまでは試験基板上やめつき槽、配管経路等への異常析出は認められず、めっき液の安定性は良好であった。6回目、7回目のめっきでは試験基板上、めっき槽に若干の異常析出が見受けられたが、基板の配線がショートに至るような不良は発生しなかった。

【0079】

〔実施例 5〕

銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、めっき液建浴時のpH調整剤として、水酸化カリウムを用いて銅めっき液を調製した。

【0080】

(めっき液組成)

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| ・硫酸銅 5水和物               | 0.04モル/l   |
| ・エチレンジアミン四酢酸            | 0.1モル/l    |
| ・グリオキシル酸                | 0.03モル/l   |
| ・水酸化カリウム                | 0.03モル/l   |
| ・2,2'-ビピリジル             | 0.0002モル/l |
| ・ポリエチレングリコール (平均分子量600) | 0.03モル/l   |

但し、水酸化カリウム濃度はpH=12.3になるように適宜調整する。

【0081】

(めっき条件)

|     |      |
|-----|------|
| ・pH | 12.3 |
| ・液温 | 70℃  |

なお、めっき反応の進行に伴い、銅イオン濃度、グリオキシル酸濃度、pHが低下するが、銅イオン濃度、グリオキシル酸(銅イオン還元剤)濃度およびpHが一定になるように以下に示す補給液を随時補給した。

【0082】

(1) 銅イオン補給液  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| 水                         | 11とするに必要な量              |
| (2) グリオキシル酸 (銅イオン還元剤) 補給液 | 40% グリオキシル酸溶液           |
| (3) pH調整剤                 | Ba(OH) <sub>2</sub> 40g |
| 水                         | 11とするに必要な量              |

即ち、めっき液建浴時にはpH調整剤として水酸化カリウムを用いたが、pHを一定に保つ補給液としては水酸化バリウム水溶液を用いた。

#### 【0083】

その結果、7回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 以下、硫酸イオン濃度は $7.9 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 以下の低濃度に抑制できていた。また、めっき膜の伸び率は6%以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は良好であった。

#### 【0084】

##### 〔実施例 6〕

銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、pH調整剤として水酸化カリウムを用いて銅めっきを行った。めっき液の組成およびめっき条件を以下に示す。

#### 【0085】

##### (めっき液組成)

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| ・ 硫酸銅 5水和物               | 0.04 モル/l   |
| ・ エチレンジアミン四酢酸            | 0.1 モル/l    |
| ・ グリオキシル酸                | 0.03 モル/l   |
| ・ 水酸化カリウム                | 0.03 モル/l   |
| ・ 2,2'-ビピリジル             | 0.0002 モル/l |
| ・ ポリエチレングリコール (平均分子量600) | 0.03 モル/l   |

但し、水酸化カリウム濃度はpH=12.3になるように適宜調整する。

#### 【0086】

##### (めっき条件)

- ・ pH 12.3
- ・ 液温 70℃

上記、めっき液を用いて、図1に示すめっきのフロー図によりめっきを行った。即ち、銅めっき処理はめっき槽1で行った。めっき液は循環されており、循環経路2はろ過塔3を経由させた。また、めっき液の一部を反応槽4に移送し、ここで、めっき反応により消費された銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤をめっき液中に補給した。これら補給液の組成を以下に示す。

【0087】

- |                           |   |              |
|---------------------------|---|--------------|
| (1) 銅イオン補給液               | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 200g         |
| 水                         |   | 1 l とするに必要な量 |
| (2) グリオキシル酸 (銅イオン還元剤) 補給液 | 40% グリオキシル酸溶液                             |              |
| (3) pH調整剤                 | KOH                                       | 200g         |
| 水                         |   | 1 l とするに必要な量 |

さらに、反応槽中で、硫酸イオンおよび蓚酸イオンと難溶性塩を生じるカルシウムをカルシウム粉末で加えた。この時、カルシウム粉末の添加によりめっき液のpHは増加するので、それを加味してpH調整剤を加えた。また、溶解時に多量の熱を発生するので、溶解作業には注意する必要がある。

【0088】

カルシウム溶解により反応槽中のめっき液が発熱するので、蓚酸塩の沈殿を効率よく生じさせて回収除去するために、反応槽は冷却した。

【0089】

カルシウム粉末を添加すると、硫酸カルシウム、蓚酸カルシウム、および、カルシウム粉末の未溶解分の固形物が発生した。これらの固形分を限外ろ過装置5により除去した後、所定の銅イオン濃度、グリオキシル酸濃度、pHに調整しためっき液をめっき槽1に移送した。

【0090】

7回の繰り返しめっきを行った場合の、硫酸イオン濃度、蓚酸イオン濃度、めっき膜伸び率、異常析出を評価した結果を表1示した。

【0091】

めっき液中の硫酸イオン濃度および蓚酸イオン濃度は、各回のめっき終了後の測定結果である。7回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は $0.01\text{ mol/l}$ 以下、蓚酸イオン濃度は $7 \times 10^{-6}\text{ mol/l}$ 以下の低濃度に抑制できていた。

【0092】

また、めっき膜の伸び率は6%以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は極めて良好であった。

【0093】

〔実施例 7〕

実施例6では反応槽中にカルシウムを添加したが、ここではカルシウム粉末の代わりに酸化バリウムを添加して、硫酸塩および蓚酸塩の沈殿を除去した。なお、試験方法は実施例6と同様に行なった。

【0094】

7回のめっきを行った後でも、めっき液中の硫酸イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ 以下、蓚酸イオン濃度は $7.9 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$ 以下の低濃度に抑制できていた。また、めっき膜の伸び率は6%以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は良好であった。

【0095】

〔実施例 8〕

実施例6では反応槽中にカルシウムを添加したが、ここではカルシウム粉末の代わりに炭酸バリウムを添加して、硫酸塩および蓚酸塩の沈殿を除去した。なお、試験方法は実施例6と同様に行なった。

【0096】

7回のめっきを行った後でも、めっき液中の硫酸イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4}$

$\text{mol/l}$  以下、蓚酸イオン濃度は  $7.9 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  以下の低濃度に抑制できていた。また、めっき膜の伸び率は 6% 以上であり、めっき回数増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。

【0097】

しかし、めっき液中への炭酸塩の蓄積により、めっき速度の低下が見られた。さらに、目視観察の結果、7 回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は良好であったが、試験基板上に若干の異常析出が認められた。

【0098】

以上のことから、硫酸イオンおよび蓚酸イオンと難溶性塩を生じさせるために、めっき液中に添加するバリウム化合物は、それ自身めっき液中にイオンを蓄積させない酸化物、水酸化物、あるいはバリウム単体で添加する方法が最も優れていることが分かった。

【0099】

本実施例のように炭酸バリウムを添加した場合には、めっき液中への硫酸イオンおよび蓚酸イオンの蓄積は抑制できたが、炭酸イオン蓄積による若干の弊害が認められた。しかし、その時のめっき特性は本実施例を使用しない場合に比べれば良好であり、めっき液中の硫酸イオン濃度を  $0.1 \text{mol/l}$  以下、蓚酸イオン濃度を  $0.2 \text{mol/l}$  以下に保ってめっきすることで、長期間良好なめっき特性を維持することができるという、本実施例の効果が確認できた。

【0100】

〔実施例 9〕

実施例 6 では反応槽中にカルシウムを添加したが、ここではカルシウム粉末の代わりに酢酸バリウムを添加して、硫酸塩および蓚酸塩の沈殿を除去した。なお、試験方法は実施例 6 と同様に行なった。

【0101】

7 回のめっきを行った後でも、めっき液中の硫酸イオン濃度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  以下、蓚酸イオン濃度は  $7.9 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  以下の低濃度に抑制できていた。めっき膜の伸び率は 3% 以上であったが、水酸化バリウムを用いた場合に比べ若干劣っていた。また、目視観察の結果、7 回の繰り返しめっき後

もめっき液の安定性は良好であったが、試験基板上に若干の異常析出が認められた。これらはめっき液中に酢酸イオンが蓄積したためであると考えられる。

#### 【0102】

本実施例のように酢酸バリウムを添加した場合には、めっき液中への硫酸イオンおよび酢酸イオンの蓄積は抑制できたが、酢酸イオン蓄積による若干の弊害が認められた。しかし、その時のめっき特性は本実施例を使用しない場合に比べれば良好であり、めっき液中の硫酸イオン濃度を  $0.1 \text{ mol/l}$  以下、酢酸イオン濃度を  $0.2 \text{ mol/l}$  以下に保ってめっきすることで、長期間良好なめっき特性を維持することができることを確認した。

#### 【0103】

##### 【実施例 10】

実施例 6 では反応槽中にカルシウムを添加したが、ここではカルシウム粉末の代わりに塩化バリウムを添加して、硫酸塩および酢酸塩の沈殿を除去した。なお、試験方法は実施例 6 と同様に検討した。

#### 【0104】

7 回のめっきを行った後でも、めっき液中の硫酸イオン濃度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  以下、酢酸イオン濃度は  $7.9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  以下の低濃度に抑制できていた。めっき膜の伸び率は 3 % 以上であったが、水酸化バリウムを用いた場合に比べ若干劣っていた。また、目視観察の結果、7 回の繰り返しめっき後もめっき液の安定性は良好であったが、試験基板上に若干の異常析出が認められた。これらはめっき液中に塩化物イオンが蓄積したためと考える。

#### 【0105】

以上から、硫酸イオンおよび酢酸イオンと難溶性塩を生じさせるために、めっき液中に添加するバリウム化合物は、それ自身めっき液中にイオンを蓄積させない水酸化物、酸化物、あるいは、バリウム単体で添加する方法が最も優れていることが分かった。

#### 【0106】

本実施例のように塩化バリウムを添加した場合には、めっき液中への硫酸イオンおよび酢酸イオンの蓄積は抑制できたが、塩化物イオン蓄積による若干の弊害

が認められた。しかし、その時のめっき特性は本実施例を使用しない場合に比べて良好であり、めっき液中の硫酸イオン濃度を  $0.1 \text{ mol/l}$  以下、蔭酸イオン濃度を  $0.2 \text{ mol/l}$  以下に保ってめっきすることで、長期間良好なめっき特性を維持することができることを確認した。

【0107】

〔実施例 11〕

反応槽中に添加するカルシウムを、バリウムとした以外は全て実施例 6 と同様に行なった。

【0108】

7 回のめっきを行った後でも、銅めっき液中の硫酸イオン濃度は  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  以下、蔭酸イオン濃度は  $7.9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  以下の低濃度に抑制できていた。また、めっき膜の伸び率は 6% 以上であり、めっき回数の増加による著しい伸び率の低下は認められなかった。さらに、目視観察の結果、試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、7 回の繰返しめっき後も銅めっき液の安定性は良好であった。

【0109】

〔実施例 12〕

銅イオン源として硫酸銅、銅イオン還元剤としてホルムアルデヒドを用い、pH 調整剤として水酸化カリウムを用いて無電解銅めっきを行った。この場合、ホルムアルデヒドの酸化体イオンはギ酸であり、ギ酸イオンは沈殿として除去できない条件である。銅めっき液の組成およびめっき条件を以下に示す。

【0110】

(めっき液組成)

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| ・硫酸銅 5 水和物               | 0.04 モル/l   |
| ・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム       | 0.1 モル/l    |
| ・ホルムアルデヒド                | 0.03 モル/l   |
| ・水酸化カリウム                 | 0.03 モル/l   |
| ・2,2'-ビピリジル              | 0.0002 モル/l |
| ・ポリエチレングリコール (平均分子量 600) | 0.03 モル/l   |

但し、水酸化カリウム濃度は  $\text{pH} = 12.3$  になるように適宜調整する。

【0111】

(めっき条件)

- ・  $\text{pH}$  12.3
- ・ 液温 70℃

上記銅めっき液を用いて、実施例 1 と同様な試験基板、方法を用い、図 1 に示しためっきのフローにより銅めっきを行った。すなわち、銅めっき処理はめっき槽 1 で行った。銅めっき液は循環されており、循環経路 2 はろ過塔 3 を経由させた。

【0112】

また、銅めっき液の一部を反応槽 4 に移送し、ここで、めっき反応により消費された銅イオン、銅イオン還元剤、 $\text{pH}$ 調整剤を銅めっき液中に補給した。これら補給液の組成を以下に示す。

【0113】

- (1) 銅イオン補給液  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g  
水 1l とするに必要な量

- (2) ホルムアルデヒド (銅イオン還元剤) 補給液 37%ホルムアルデヒド水溶液

- (3)  $\text{pH}$ 調整剤  $\text{KOH}$  200g  
水 1l とするに必要な量

さらに、反応槽中で、硫酸イオンと難溶性塩を生じるカルシウムをカルシウム粉末で加えた。この時、カルシウム粉末の添加により銅めっき液の  $\text{pH}$  は増加するので、それを加味して  $\text{pH}$ 調整剤を加える。また、溶解時に多量の熱を発生するので、溶解作業には注意を要する。カルシウム溶解により反応槽中の銅めっき液が発熱するので、硫酸塩の沈殿を効率よく生じさせ回収除去するために反応槽は冷却した。

【0114】

カルシウム粉末を添加すると、硫酸カルシウムおよびカルシウム粉末の未溶解分の固形物が発生した。これらの固形分を限外ろ過装置 5 により除去した後、所



定の銅イオン濃度、ホルムアルデヒド濃度、pHに調整した銅めっき液をめっき槽1に移送した。

【0115】

7回のめっきを行った後でも、硫酸イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 以下の低濃度に抑制できた。また、めっき膜の伸び率は約3%と、めっき1回目の半分以下に低下したが、全く信頼性が確保できないような脆弱なめっき膜にはなかった。

【0116】

さらに、目視観察の結果、5回の繰り返しめっきまでは試験基板上やめっき槽、配管経路等への異常析出は認められず、銅めっき液の安定性は良好であった。6回目、7回目のめっきでは試験基板上およびめっき槽に若干の異常析出が発生したが、基板の配線のショートに至るような不良は発生しなかった。

【0117】

【比較例 1】

銅イオン還元剤としてホルムアルデヒドを用い、pH調整剤として水酸化ナトリウムを用いる従来の銅めっき液により銅めっきを行った。

【0118】

銅めっき液のpHは12.5、液温は70℃とした。この場合、還元剤のホルムアルデヒドの酸化体イオンはギ酸イオンであり、ギ酸ナトリウムの溶解度は水100g中に99.6g(25℃)と極めて大きい。また、硫酸ナトリウムの溶解度も25℃で水100gに対し21.9gと大きいため、銅めっき液の冷却後においても、ギ酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの沈殿は生ずることがなく、従って、副生成物イオンを除去することはできなかった。

【0119】

繰り返しめっきによる銅めっき液中の硫酸イオン濃度、ギ酸イオン濃度、およびめっき膜品質の変化を表1に示した。

【0120】

繰り返しめっき回数が進むにつれ、銅めっき液中で、硫酸イオンおよびギ酸イオン濃度が増加し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、銅め

つき液の安定性も低下し、5回目のめっき途中で銅めっき液は自己分解を起こし、めっき不能となった。

【0121】

〔比較例 2〕

実施例1に示した銅めっき液で、pH調整剤として水酸化カルシウムの代わり  
に水酸化カリウムを用いて銅めっきを行った。銅めっき液のpHは12.5、液  
温は70℃とした。

【0122】

この場合、硫酸カリウムの溶解度は25℃で、水100gに対し10.8gと  
大きい硫酸塩の沈殿は生ずることがなく、従って、硫酸イオンを除去するこ  
とはできなかった。

【0123】

また、硫酸カリウムの溶解度は水100g中に35.9g(25℃)と大きい  
ため、銅めっき液の冷却後においても硫酸カリウムの沈殿は発生せず、硫酸イ  
オンを除去することはできなかった。

【0124】

繰り返しめっきによる銅めっき液中の硫酸イオンと硫酸イオンの濃度、および  
、めっき膜品質の変化を表1に示した。

【0125】

繰り返し回数が進むにつれ、銅めっき液中に硫酸イオンおよび硫酸イオンが蓄  
積し、めっき膜の伸び率が低下していることが分かる。また、銅めっき液の安定  
性も低下し、5回目のめっき途中で銅めっき液は自己分解を起こし、めっき不能  
となった。

【0126】

以上のように、本発明を用いない場合には銅めっき液中に妨害イオンが蓄積し  
、めっきの特性を劣化させることがわかった。このことから、本発明の優位性が  
明確となった。

【0127】

〔実施例 13〕

本発明のめっき装置の一実施例を示す。図 3 は本発明のめっき装置の構成を示すフロー図である。

# 【0128】

銅めっき処理はめっき槽 1 で行う。銅めっき液は循環されており、循環経路 2 はろ過塔 3 を経由し、銅めっき液中に浮遊する異物を除去する。さらに、別の循環経路を有し、その循環経路では熱交換器 1 3 を経由し、銅めっき液を所定の温度に加熱調節している。

# 【0129】

また、銅めっき液の一部は反応槽 4 に移送され、ここで、めっき反応により消費された銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤を銅めっき液中に補給する。

# 【0130】

この際、反応槽 4 中の銅めっき液の一部がめっき槽 1 へ再び戻された時、めっき槽 1 中の銅めっき液の成分濃度が所望の濃度になるように調整するため、必然的に反応槽中の銅めっき液の銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤の濃度は、めっき槽中にある銅めっき液のそれらの濃度よりも高くなる。

# 【0131】

反応槽 4 中での銅めっき液の分解を防ぐため、ガス供給ライン 5 より反応槽中に空気等の酸素含有ガスを吹き込み、エア－攪拌を行う。銅イオン濃度、銅イオン還元剤濃度および pH は、分析装置 8 により分析し、測定値が所望の濃度になるように、各補給薬品の補給量を補給ポンプ 9, 1 0, 1 1 を用いて制御する。

# 【0132】

補給ポンプ 9 からは硫酸銅水溶液が、補給ポンプ 1 0 からはグリオキシル酸水溶液が、また、補給ポンプ 1 1 からは水酸化バリウム水溶液がそれぞれ補給される。

# 【0133】

反応槽 4 中の銅イオン、銅イオン還元剤、pH調整剤の濃度は、めっき槽 1 中にある銅めっき液のそれらの濃度よりも高くなり、硫酸バリウムおよび蔞酸バリウムは、めっき液冷却用熱交換器 6 により冷却後に該反応槽 4 に送られるため、反応槽 4 中で先に飽和に達し、結晶が生じてくる。

【0134】

これらの結晶微粒子はクロスフロー式限外ろ過装置 12 により銅めっき液と分離される。微粒子成分が除去された銅めっき液は、加熱用の熱交換器 7 を経由し、めっき槽 1 に戻される。

【0135】

微粒子を多量に含む銅めっき液は、反応槽 4 の上流にある沈殿槽 14 に送られる。沈殿槽 14 では、反応槽 4 との間に堰が設けられており、沈殿槽 14 に送られた銅めっき液の上澄みのみが、堰をオーバーフローし、反応槽 4 に戻される。この時、沈殿槽 14 に送られた銅めっき液中に含まれている 70% 以上の結晶は沈殿槽 14 に留まり、系外へ除去される。

【0136】

このように、本実施例の装置を用いると、めっき特性を劣化させる硫酸イオンおよび硫酸イオンをバリウム塩として除去でき、良好なめっき特性を長期間に渡り維持可能であった。

【0137】

〔実施例 14〕

図 4 に、限外ろ過装置としてフィルタープレス方式を用いた場合のめっき装置のフロー図を示す。なお、その他の装置は概ね実施例 13 と同じものを用い、同様の作用を有するので、その説明は省略する。

【0138】

本実施例の特徴は、銅めっき液の一部を反応槽 4 に移送した後、冷却ユニット 15 より送られた冷却水によって、反応槽 4 全体を更に冷却するように構成されている点にある。

【0139】

反応槽 4 中の銅イオン、銅イオン還元剤、pH 調整剤の濃度は、めっき槽 1 中にある銅めっき液のそれらの濃度よりも高くなっており、かつ、反応槽 4 は冷却ユニット 15 により冷却されるため、硫酸バリウムおよび硫酸バリウムは、めっき槽中よりも反応槽中で先に飽和に達し、より結晶が生じ易くなる。

【0140】

これらの結晶微粒子はフィルタープレス式の限外ろ過装置 16 により銅めっき液と分離される。微粒子成分が除去された銅めっき液は、加熱用の熱交換器 7 を経由し、めっき槽 1 に戻される。

【0141】

フィルタープレス式の限外ろ過装置 16 により補足された結晶成分は、フィルター表面より脱落し、その下部に設置してある漏斗状の補修手段から回収タンク 17 に集められ、系外に回収・除去される。

【0142】

このように、本実施例の装置を用いるとめっき特性を劣化させる硫酸イオンおよび蓚酸イオンをバリウム塩として除去でき、良好なめっき特性を長期間に渡り維持可能であった。

【0143】

〔実施例 15〕

実施例 15 は、pH 調整剤に水酸化バリウムまたは水酸化カルシウムを用いる場合で、pH 調整剤として水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いた場合のめっき装置のフロー図を図 5 に示す。

【0144】

反応槽 4 に、硫酸イオンおよび蓚酸イオンと沈殿を形成させるための水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、カルシウム、バリウム等の少なくとも一つを含む水溶液を補給するための補給ポンプ 18 を付帯している。

【0145】

これら、沈殿を形成させるための薬液の補給量は、硫酸銅水溶液を補給する補給ポンプ 9 と、グリオキシル酸水溶液を補給するための補給ポンプ 10 および分析装置 8 とが連動している。

【0146】

即ち、銅めっき液中に入った硫酸イオン量は、補給ポンプ 9 の補給量から算出できる。また、蓚酸イオン量は補給ポンプ 10 の補給量から、分析装置 8 により

計測され、その時点でのグリオキシル酸量を差し引いた量が蔭酸イオンとして銅めっき液中に蓄積している。本装置では、それらの計算を、銅めっき液管理装置 19 により行い、その結果に基づき補給ポンプ 18 を制御するものである。その他の構成は実施例 13、14 と同様である。

#### 【0147】

このように、本実施例の装置を用いるとめっき特性を劣化させる硫酸イオンおよび蔭酸イオンをバリウム塩として除去でき、良好なめっき特性を長期間にわたって維持可能であった。

#### 【0148】

##### 〔実施例 16〕

図 6 は、本発明の銅めっき方法により形成した多層配線基板 54 に、半導体素子 44 を搭載したモジュールの模式断面図である。

#### 【0149】

配線基板をそれぞれを公知のめっきレジストを用いてパターン形成後、前記実施例に記載の方法で導体配線 34 を形成し、所定の層数となるよう絶縁層 37 を介して積層したものである。

#### 【0150】

該多層配線基板 54 は、予め形成されたビアホール 36 およびスルーホール 35 を介して、同様に本発明の銅めっき方法により配線回路間を導通させる。

#### 【0151】

上記多層配線基板 54 の所定の位置に、半導体素子 44 をはんだボール 46 を用いた手法で搭載することで、信頼性の高いモジュールを得ることできる。

#### 【0152】

##### 〔発明の効果〕

本発明によれば、無電解めっき反応の進行に伴い生成する副生成物イオンの蓄積を防ぐことができ、無電解めっき液の長寿命化、並びに、それに伴ない大幅なコストダウンを図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のめっき装置の構成を説明するフロー図である。

【図 2】

本発明のめっき装置に用いる限外ろ過装置の概略図である。

【図 3】

本発明の実施例で用いためっき装置の構成を説明するフロー図である。

【図 4】

本発明の他の実施例で用いためっき装置の構成を説明するフロー図である。

【図 5】

本発明の他の実施例で用いためっき装置の構成を説明するフロー図である。

【図 6】

本発明の銅めっき方法により形成した多層配線板に半導体素子を搭載したモジュールの模式断面図である。

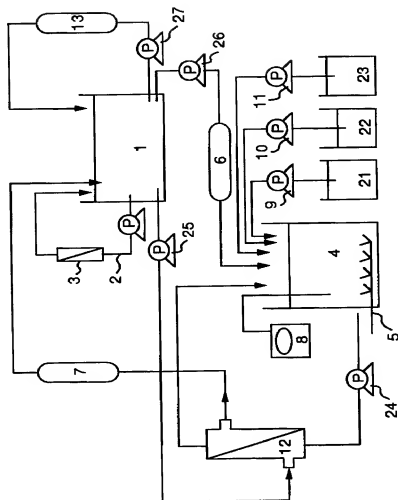
【符号の説明】

1…無電解銅めっき槽、2…循環経路、3…ろ過塔、4…反応槽、5…ガス供給パイプ、6…めっき液冷却用熱交換器、7、13…めっき液加熱用熱交換器、8…めっき液成分濃度分析装置、9、10、11…補給ポンプ、12…クロスフロー式限外ろ過装置、14…沈殿槽、15…冷却ユニット、16…フィルタプレス式限外ろ過装置、17…回収タンク、18…補給ポンプ、19…めっき液管理装置、20…循環ポンプ、21…硫酸銅補給タンク、22…pH調整剤補給タンク、23…銅イオン還元剤補給タンク、24、25、27…循環ポンプ、26…送液ポンプ、28…アルカリ土類金属塩補給タンク、29…微小結晶、30…クロスフロー式限外ろ過装置、31…限外ろ過フィルター、32…めっき液の流れ、33…ろ液、34…導体配線、35…スルーホール、36…ビアホール、37、45…絶縁層、44…半導体素子、46…はんだボール、54…多層配線基板。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1

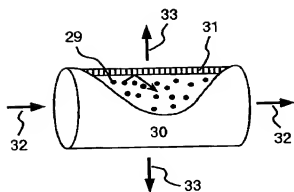


1...炭電解めっき槽 2...循環送給 3...ろ過塔 4...反応槽 5...ガス供給パイプ 6...めっき液冷却用熱交換器  
7, 13...めっき液加熱用熱交換器 8...めっき液成分濃度分析装置 9, 10, 11...補給ポンプ 12...クロソフロー式除外ろ過装置  
21...硫酸銅補給タンク 22...pH調整剤補給タンク 23...銅イオン還元剤補給タンク 24, 25, 27...循環ポンプ



【図 2】

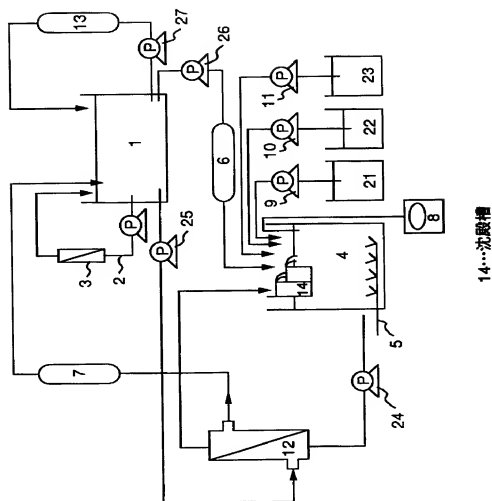
図 2



29…微小結晶 30…クロスフロー式限外ろ過装置  
31…限外ろ過フィルター 32…めっき液の流れ 33…ろ液

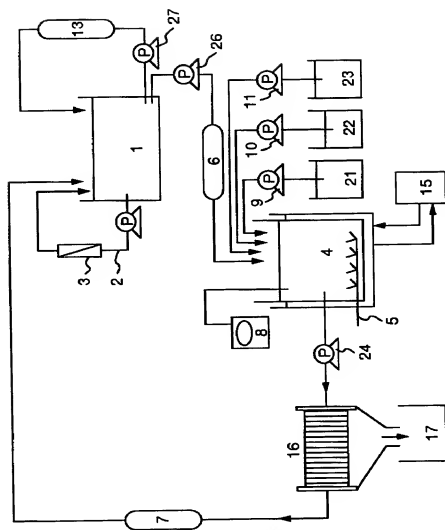
【図 3】

図 3



【図 4】

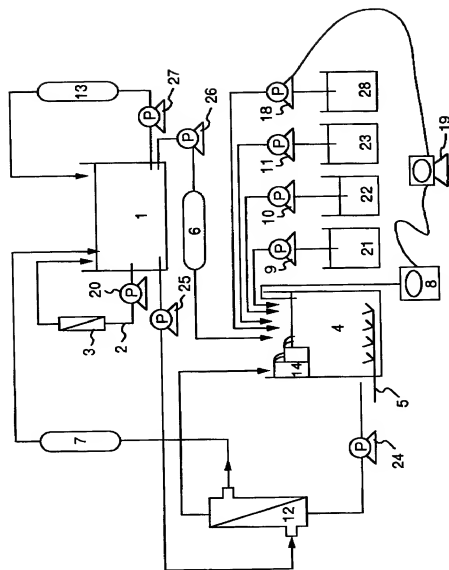
図 4



15...冷却ユニット 16...フィルタプレス式膜外ろ過装置 17...回収タンク

【図 5】

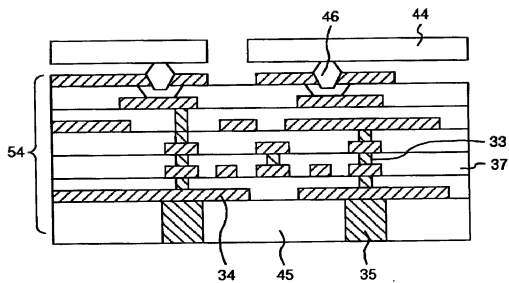
図 5



18...増給ポンプ 19...めっき液管理装置 20...循環ポンプ 26...逆流ポンプ 28...アルカリ土類金属塩結タンク

【図6】

図 6



34…導体配線 35…スルーホール 36…ビアホール 37…絶縁層  
44…半導体素子 45…絶縁層 46…はんだボール 54…多層配線基板

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】無電解銅めっき液中に蓄積する銅イオンの対陰イオン、銅イオン還元剤の酸化体イオンと云っためっき妨害イオンを除去し、無電解銅めっき液中の塩濃度を一定値以下に保ってめっきする無電解銅めっき方法とその装置および用途を提供。

【解決手段】銅イオン源としての硫酸銅、銅イオンの錯化剤、銅イオン還元剤としてグリオキシル酸を用い、pH調整剤を含むめっき液を用いた無電解銅めっき方法において、無電解銅めっき液中に蓄積する硫酸イオンおよび蓚酸イオンを、アルカリ土類金属塩として沈殿、除去し、めっき液中の硫酸イオンおよび蓚酸イオンの少なくとも一方の濃度を所望の値に保ちながら、無電解銅めっきすることを特徴とする無電解銅めっき方法とその装置および用途。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
氏 名 株式会社日立製作所